

Process for the aftertreatment of aluminum materials substrates of such materials and their use for offset printing plates

Patent number: DE4417907
Publication date: 1995-11-23
Inventor: WIEDEMANN WOLFGANG DIPL CHEM [DE]
Applicant: HOECHST AG [DE]
Classification:
- international: C25D11/06; C25D11/16; C25D11/24; C23C22/66;
C23C22/83; B41N1/08; B41C1/10; G03F7/09
- european: B41N1/08; C25D11/18; C25D11/24
Application number: DE19944417907 19940521
Priority number(s): DE19944417907 19940521

Also published as:

EP0683248 (A1)
US5556531 (A1)
JP7316882 (A)
BR9502487 (A)
EP0683248 (B1)

Abstract not available for DE4417907

Abstract of corresponding document: **US5556531**

A process for the treatment of a material having an aluminum oxide layer comprising (a) treating the aluminum oxide layer with an aqueous solution of a pure and crystalline alkali metal silicate, and (b) rinsing the treated aluminum oxide layer with ion-containing water. A substrate so produced is useful in offset printing.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 44 17 907 A 1**

(51) Int. Cl. 6:
C 25 D 11/06
C 25 D 11/16
C 25 D 11/24
C 23 C 22/66
C 23 C 22/83
B 41 N 1/08
B 41 C 1/10
G 03 F 7/09

(21) Aktenzeichen: P 44 17 907.3
(22) Anmeldetag: 21. 5. 94
(23) Offenlegungstag: 23. 11. 95

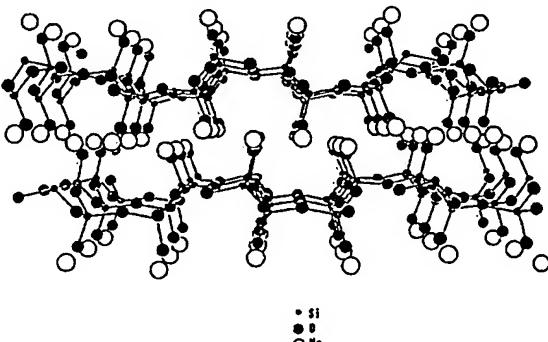
DE 44 17 907 A 1

(71) Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:
Wiedemann, Wolfgang, Dipl.-Chem., 65366
Geisenheim, DE

(54) Verfahren zur Nachbehandlung von platten-, folien- oder bandförmigem Material, Träger aus derartigem Material und seine Verwendung für Offsetdruckplatten

(55) Anoxidierte Al/AIOOH-Oberflächen von Aluminiumschichtträgern werden durch Antrag von Natriumschichtsilikat $9\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in Abhängigkeit von der Konzentration der Antragslösung und der Temperatur des Tauchbades silikatiert. Bei dem Natriumschichtsilikat handelt es sich um reines, kristallines Natriumsilikat. Es besitzt einen schichtförmigen, polymeren Aufbau. Zur Erhöhung der Alkaliresistenz von silikatisierten Aluminiumschichtträgern wird mit ionenhaltigem Wasser, beispielsweise Stadtwasser, oder mit Lösungen, die Alkali- und/oder Erdalkalionen enthalten, nachgespült.



DE 44 17 907 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 95 508 047/418

17/39

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachbehandlung von platten-, folien- oder bandförmigem Material auf der Basis von chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem und anodisch oxidiertem Aluminium oder einer seiner Legierungen, deren Aluminiumoxidschichten mit einem Alkalimetallsilikat in wäßriger Lösung behandelt werden, sowie einen Träger aus derartigem Material, bei dem die Aluminiumoxid-schicht mit einer Alkalimetallsilikatschicht beschichtet ist, und die Verwendung eines derartigen Trägers als Träger für Offsetdruckplatten.

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichteter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer strahlungs- bzw. lichtempfindlichen Schicht, einer sogenannten Reproduktionsschicht, ausgerüstet, mit deren Hilfe ein zu druckendes Bild zur Vorlage auf fotomechanischem Wege erzeugt wird. Nach dem Belichten und Entwickeln der strahlungsempfindlichen Schicht trägt der Schichtträger die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und bildet zugleich an den beim späteren Drucken bildfreien Stellen, den sogenannten Nichtbildstellen, den hydrophilen Bilduntergrund für den lithographischen Druckvorgang.

An einen Schichtträger für Reproduktionsschichten zum Herstellen von Offsetdruckplatten sind deshalb folgende Anforderungen zu stellen:

Die nach der Belichtung relativ löslicher gewordenen Teile der strahlungsempfindlichen Schicht müssen durch eine Entwicklung leicht, zur Erzeugung der hydrophilen Nichtbildstellen, rückstandsfrei vom Träger zu entfernen sein.

Der in den Nichtbildstellen freigelegte Träger muß eine große Affinität zu Wasser besitzen, d. h. stark hydrophil sein, um beim lithographischen Druckvorgang schnell und dauerhaft Wasser aufzunehmen und gegenüber der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.

Die Haftung der strahlungsempfindlichen Schicht vor bzw. der druckenden Teile der Schicht nach der Bestrahlung muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein.

Als Basismaterial für derartige Schichtträger wird insbesondere Aluminium eingesetzt, das nach bekannten Methoden durch Trocken-, Naßbürstung, Sandstrahlen, chemische und/oder elektrochemische Behandlung oberflächlich aufgerauht wird. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit wird das aufgerauhte Substrat noch einem Anodisierungsschritt zum Aufbau einer dünnen Oxidschicht unterworfen.

In der Praxis werden die Trägermaterialien, insbesondere anodisch oxidierte Trägermaterialien auf der Basis von Aluminium, oftmals zur Verbesserung der Schichthaftung, zur Steigerung der Hydrophilie und/oder zur Erleichterung der Entwickelbarkeit der strahlungsempfindlichen Schichten vor dem Aufbringen einer strahlungsempfindlichen Schicht einem weiteren Behandlungsschritt unterzogen, wie er beispielsweise in den EP-B 0 105 170 und EP 0 154 201 beschrieben ist.

Aus der EP-B 0 105 170 ist ein Verfahren zur Nachbehandlung von Aluminiumoxidschichten mit einer wäßrigen Alkalimetallsilikatlösung bekannt, bei dem nach Durchführung der Behandlung a) mit einer wäßrigen Alkalimetallsilikatlösung zusätzlich eine Behandlung b) mit einer wäßrigen Erdalkalimetallsalze enthaltenden Lösung durchgeführt wird. Bei der Alkalimetallsilikatlösung handelt es sich um eine wäßrige $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ enthaltende Lösung. Danach wird mit destilliertem Wasser abgespült, wobei diese Zwischenreinigung auch weggelassen werden kann, und anschließend oder direkt nach der Silikatisierung erfolgt eine Behandlung in einer wäßrigen Lösung eines Erdalkalimetallnitrats, wie beispielsweise eines Calcium-, Strontium- oder Bariumnitrats. Die Zwischen-spülungen mit destilliertem Wasser zeigen eine gewisse Beeinflussung in der Alkaliresistenz, die im allgemeinen bei nach der Silikatisierungsstufe nicht-zwischengespülten Poren besser als bei zwischengespülten Poren ist.

In der EP-B 0 154 201 ist ein Verfahren zur Nachbehandlung von Aluminiumoxidschichten in einer Lösung beschrieben, die ein Alkalimetallsilikat und Erdalkalimetallkationen enthält. Als Erdalkalimetallsalze werden Calcium- oder Strontiumsalze, insbesondere Nitrate oder Hydroxide eingesetzt. Die wäßrige Lösung bei der Nachbehandlung enthält zusätzlich noch mindestens einen Komplexbildner für Erdalkalimetallionen. Die Materialien werden elektrochemisch in einer Salpetersäure enthaltenden wäßrigen Lösung aufgerauht. Die Materialien werden ferner in wäßrigen H_2SO_4 und/oder H_3PO_4 enthaltenden Lösungen ein- oder zweistufig anodisch oxidiert. Die Nachbehandlung erfolgt elektrochemisch oder durch eine Tauchbehandlung.

Bei den Schichtträgern, die nach den bekannten Verfahren behandelt wurden, zeigt sich, daß die zur Silikatisierung häufig eingesetzten Natriumummetasilikate, wie beispielsweise $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, bei einem höheren pH-Wert von 12,2, der Nachbehandlungslösung sehr schnell das Aluminiumoxid in unerwünschter Weise abbauen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Nachbehandlung von flächigen Aluminiumschichtträgern, die eine Aluminiumoxidschicht aufweisen, so zu verbessern, daß der Abbau der Oxidschicht durch die Silikatisierung vermieden oder zumindest sehr geringfügig gehalten werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß in der Weise durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art gelöst, daß die Nachbehandlung der Aluminiumoxidschicht a) in einer wäßrigen Lösung eines reinen und kristallinen Alkalimetallsilikats erfolgt und b) anschließend mit ionenhaltigem Wasser nachgespült wird. Dabei zeigt es sich als zweckmäßig, wenn das ionenhaltige Wasser Alkali- oder Erdalkalimetallionen enthält, die aus der Gruppe Ca, Mg, Na, K, Sr ausgewählt werden.

In Ausgestaltung des Verfahrens wird in der Nachbehandlungsstufe a) mit einer wäßrigen Lösung der 9-Modifikation von Natriumschichtsilikat $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nachbehandelt. Dabei liegt bevorzugt das $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Molverhältnis des kristallinen Natriumschichtsilikats im Bereich von 1,9 bis 3,5 zu 1. In Weitergestaltung der Erfindung enthält die Lösung in der Nachbehandlungsstufe a) 0,1 bis 10 Gew.% an 9- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Die Nachbehandlung kann als Tauchbehandlung oder auch elektrochemisch durchgeführt werden, wobei die letztere Verfahrensweise eine gewisse Steigerung in der Alkaliresistenz und/oder Verbesserung des Adsorptionsverhaltens des Materials bringt. Es wird angenommen, daß sich in den Poren der Aluminiumoxidschicht eine

festaftende Silikatdeckschicht bildet, die das Aluminiumoxid vor Angriffen schützt, wobei die vorher erzeugte Oberflächentopographie, wie Rauigkeit und Oxidporen, praktisch nicht oder nur unwesentlich verändert werden.

Die Nachbehandlungsstufe a) elektrochemisch und/oder durch eine Tauchbehandlung wird für eine Zeit von 10 bis 120 Sekunden und bei einer Temperatur von 40°C bis 80°C durchgeführt. Die elektrochemische Nachbehandlung wird insbesondere mit Gleich- oder Wechselstrom, Trapez-, Rechtecks- oder Dreieckstrom oder Überlagerungsformen dieser Stromarten vorgenommen. Die Stromdichte liegt dabei im allgemeinen bei 0,1 bis 10 A/dm² und/oder die Spannung bei 3 bis 100 Volt. Der Nachbehandlungsstufe b) mit ionenhaltigem Wasser folgt im allgemeinen eine Tauchbehandlung in einer 0,1 bis 10 Gew.% Salzlösung, wobei diese Salzlösung beispielsweise NaF, NaHCO₃, CaSO₄ und/oder MgSO₄ enthält.

Geeignete Grundmaterialien für die Schichtträger sind, neben Aluminium, auch Legierungen von Aluminium, die beispielweise einen Gehalt von mehr als 98,5 Gew.% Al und Anteile an Si, Fe, Ti, Cu und Zn aufweisen.

Alle Verfahrensstufen können diskontinuierlich mit Platten oder Folien durchgeführt werden, sie werden aber bevorzugt kontinuierlich mit Bändern in Bandanlagen durchgeführt.

Bezüglich der Verfahrensparameter bei kontinuierlicher Verfahrensführung in der elektrochemischen Aufrauhungsstufe, der Vorreinigung und der anodischen Oxidation des Schichtträgermaterials, insbesondere von Aluminium, wird auf die Ausführungen in der EP-B 0 154 201, Spalte 5, Zeilen 5 bis 39, 47, bis Spalte 6, Zeile 36 einschließlich und in der EP-B 0 105 170, Seite 4, Zeilen 11 bis 60 verwiesen. Diese Ausführungen gelten ebenso für die hier beschriebenen Schichtträger, bei denen die gleichen Verfahrensparameter beim elektrochemischen Aufrauhen, der Vorreinigung und der anodischen Oxidation zur Anwendung gelangen. Der Offenbarungsgehalt dieser beiden europäischen Patentschriften im Hinblick auf die Verfahrensparameter bei der kontinuierlichen Verfahrensführung gilt auch im vollen Umfang für die Schichtträger-Materialien der vorliegenden Erfindung.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 die Struktur des Natriumschichtsilikats, das für die Silikatisierung in der Nachbehandlungsstufe eingesetzt wird,

Fig. 2 das Si/Al-Verhältnis in der Oberfläche eines Schichtträgers in Abhängigkeit von der Konzentration des Natriumschichtsilikats bei vorgegebener Temperatur des Tauchbades und vorgegebener Tauchzeit,

Fig. 3 den Abbau des Oxidgewichts in der Oberfläche eines Schichtträgers in Abhängigkeit von der Eintauchzeit und der Temperatur des Eintauchbades,

Fig. 4 die Alkaliresistenz nachbehandelter Schichtträger in Abhängigkeit von der Eintauchzeit, und

Fig. 5 und 6 das Si/Al-Verhältnis in der Oberfläche nachbehandelter Schichtträger und den Na- und Ca-Gehalt der Oberfläche nach der Spülung mit voll entionisiertem Wasser und mit Stadtwasser.

Fig. 1 zeigt die Struktur von Natriumschichtsilikat, bei dem es sich um ein reines Natriumsilikat handelt, d. h. es ist ausschließlich aus Natrium, Silizium und Sauerstoff aufgebaut. Es handelt sich dabei um die 9-Phase des kristallinen Di-silikats Na₂Si₂O₅. Es ähnelt dem weitverbreiteten Wasserglas, ist aber wasserfrei und kristallin. Die in Fig. 1 gezeigte Struktur wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt. Sie zeigt den polymeren wellenförmigen Schichtaufbau des Silikatgerüstes aus Natriumionen, die in der Abbildung durch große helle Kugeln, Sauerstoff durch große schwarze Kugeln und Silizium durch kleine schwarze Kugeln dargestellt sind. Die Natriumionen liegen nahezu in einer Ebene. Das kristalline Natriumschichtsilikat, bei dem es sich um eine Schichtkieselsäure handelt, besitzt ein SiO₂/Na₂O-Molverhältnis von 1,9 bis 3,5 zu 1. Die Struktur dieser Verbindung ist nahezu identisch mit der des Minerals Natrosilit, bei dem es sich um eine β-Modifikation von Na₂Si₂O₅ handelt. Als Basismaterial werden bei der Herstellung von Natriumschichtsilikat sehr reiner Sand und Soda oder Natronlauge verwendet, aus denen eine Wasserglaslösung hergestellt wird. Diese Lösung wird anschließend entwässert und bei hoher Temperatur in die Delta-Modifikation des Di-silikats kristallisiert. Das erhaltene Produkt kann gemahlen und bei Bedarf zu Granulat kompaktiert werden. In wäßriger Lösung dringt Wasser zwischen zwei Schichten und weitet den Abstand auf. Die Natriumionen sind dann einem Austausch mit anderen Ionen zugänglich. So werden die Calcium- und Magnesiumionen des Spülwassers, beispielsweise Leitungswasser, in einem Ionenaustauschprozeß von dem kristallinen Schichtsilikat gebunden, d. h. die Natriumionen des Schichtsilikats werden schnell ersetzt, wodurch das Silikatgerüst stabilisiert wird. Dieser Austauschprozeß erfolgt schneller als die Auflösung des Natriumschichtsilikats – mit dem Effekt, daß die Teilchen viel kleiner als bei Niederschlägen des amorphen Silikats sind. Das Natriumschichtsilikat liefert die gewünschte Alkalität und stabilisiert den pH-Wert. Das Produkt wird von der Hoechst AG als Builder oder Gerüststoff für Waschmittel angeboten.

Unter der Bezeichnung Schichtsilikate (SKS-Systeme von Hoechst AG, entsprechend Schichtkieselsäure) sind eine Reihe verschiedener Verbindungen des sehr komplexen Na-Schichtsilikatsystems (Typen SKS 1-21) bekannt, wobei sich der erfundungsgemäße Typ SKS-6 als der wichtigste hinsichtlich Buildereigenschaften in Waschmitteln (Bindungsvermögen von Mg, Ca-Ionen) erwiesen hat; außerdem ist er für die Silikatisierung sowie Verarbeitung vorteilhafterweise wasserlöslich.

So besitzen auch trioktaedrisch Schichtsilikate, wie SKS 20 (mineralogische Bezeichnung "Saponit") und SKS 21 ("Hectorit"), Wasserlöslichkeit und ein gutes Kationen-Austauschvermögen der zwischengelagerten Na-Ionen.

Ferner besitzen das wasserfreie Na-Schichtsilikat mit Kanemit-Struktur (SKS-9) sowie das synthetische Kanemit (SKS 10) ein sehr gutes Ca-Bindevermögen.

Auf die nachbehandelten Schichtträger werden strahlungsempfindliche Beschichtungen aufgebracht, und die so erhaltenen Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten und Auswaschen der Nichtbildstellen mit einem Entwickler, vorzugsweise einer wäßrigen Entwicklerlösung, in die gewünschte Druckform überführt. Überraschenderweise zeichnen sich Offsetdruckplatten, deren Schichtträgermaterialien nach dem zweistufigen Verfahren nachbehandelt wurden, gegenüber solchen Platten, bei denen das gleiche

Schichtträgermaterial mit wässrigen Lösungen nachbehandelt wurden, die Silikate, wie Wasserglas oder α - bzw. β - $Na_2Si_2O_5$, enthalten, durch eine verbesserte Alkaliresistenz, eine geringere Neigung zur Farbschleierbildung und große Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Gummierung der Offsetdruckplatte aus.

In der Beschreibung und den nachfolgenden Beispielen bedeuten die %-Angaben stets Gewichts%, wenn nichts anderes angeführt wird. In den Beispielen wird folgende Methode zur Alkaliresistenzbestimmung angeführt:

Alkaliresistenzmessung

10 Zur Messung der Alkaliresistenz einer oxidierten Aluminiumoberfläche wird eine definierte Fläche von 7,5 cm \times 7,5 cm bei Raumtemperatur in eine 0,1 N NaOH-Lösung mit einer Elektrolytkonzentration von 4 g NaOH pro Liter voll entionisiertem Wasser eingetaucht und die Alkaliresistenz elektrochemisch bestimmt. Dazu wird stromlos der zeitliche Verlauf des Potentials einer Al/Al³⁺-Halbzelle gegen eine Referenzelektrode gemessen. Der Potentialverlauf gibt Aufschluß über den Widerstand, den die Aluminiumoxidschicht ihrer Auflösung entgegengesetzt.

Als Maß für die Alkaliresistenz dient die Zeit in Sekunden, die nach dem Durchlaufen eines Minimums bis zum Auftreten eines Maximums im Spannungs-Zeitdiagramm ermittelt wird. Dabei wird aus jeweils den Meßwerten zweier Proben ein Mittelwert gebildet.

Für das nicht nachbehandelte Schichtträgermaterial beträgt die Alkaliresistenz bei einem Oxidgewicht von 20 3,21 g/m² 112 ± 10 Sekunden, wobei dieser Wert ein Mittelwert aus 5 Doppelmessungen ist.

Fig. 2 zeigt die Silikatisierung bzw. die Belegung mit Silikat einer Aluminiumoberfläche einer Druckplatte, bei der die Nachbehandlung mit Natriumschichtsilikat unterschiedlicher Konzentration in wässriger Lösung bei einer Tauchbadtemperatur von 60°C unterschiedlich lang erfolgt. Die Oberflächensilikatisierung wird nach der ESCA-Methode untersucht, bei der es sich um "Electron Spectroscopy for Chemical Analyses" handelt, mit der die Atomlagen an einer Oberfläche bis ca. 5 nm Dicke aufgrund ihrer Bindungsenergielage und der Intensität der Scheitelwerte die Oberflächenatome, gegebenenfalls ihr Bindungszustand, ermittelt werden können. Ferner erlaubt das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Scheitelwerte gegenüber dem Scheitelwert von Aluminium eine Beurteilung der Atombelegung auf der Aluminiumoxidoberfläche. Aus Fig. 2 geht das Si/Al- sowie das Na/Al-Verhältnis bzw. die Belegung mit Si und Na auf der Aluminiumoxidoberfläche hervor.

30 Der Schichtträger mit dem höchsten Si/Al-Verhältnis wird mit voll entionisiertem Wasser gespült und getrocknet und danach mit einer wässrigen Lösung von Dextrin, H₃PO₄, Glyzerin, die einen pH-Wert von 5,0 besitzt, gummiert und nach 16 Stunden mit voll entionisiertem Wasser abgewaschen. Das Si/Al-Verhältnis ändert sich nach dieser Prozedur nicht und beträgt 0,56, und das Na/Al-Verhältnis geht auf 0,07 zurück. Die Silikatisierung mit Natriumschichtsilikat wird durch die Gummierung nicht angegriffen, d. h. die Silikatbelegung wird nicht abgetragen. In dem ESCA-Spektrum läßt sich Phosphor aus der Gummierung nur andeutungsweise nachweisen, was als Beleg dafür anzusehen ist, daß die Gummierung die Silikatbelegung nicht angreift.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, nimmt mit zunehmender Konzentration des Natriumschichtsilikats in der Nachbehandlungslösung, mit steigender Temperatur des Tauchbades (s. Fig. 5) und mit längerer Eintauchzeit, die Silikatisierung der Aluminiumoxidoberfläche zu. Diese drückt sich insbesondere in einer Zunahme des Si/Al-Verhältnisses aus. Dabei wurde die Konzentration des Natriumschichtsilikats von 1 g/l auf 10 g/l voll entionisiertes Wasser, weiterhin VE-Wasser gesteigert, die Tauchtemperatur der Nachbehandlungslösung von 60 auf 80°C (s. Fig. 5) angehoben und die Eintauchzeit von 10 s auf 120 s erhöht.

Des Weiteren zeigt sich bei den ESCA-Messungen, daß das aufgebrachte Natriumschichtsilikat seine Ionenaustauschfähigkeit beibehält, d. h. beim Nachspülen mit Leitungs- bzw. Stadtwasser ein Austausch der Natriumionen gegen Calciumionen auftritt. Nach der Silikatisierung und der Spülung mit VE-Wasser ist neben Silizium immer ein hoher Natriumanteil nachweisbar, der nach Spülung mit Stadt- bzw. Leitungswasser stark reduziert wird und statt dessen ein Anstieg des Calciumanteils festgestellt wird. Während der Magnesiumanteil nach einer derartigen Nachspülung aufgrund seiner Scheitelwertlage schlecht nachweisbar ist, konnte mittels einer Strontiumlösung auch der Austausch von Natrium gegen Strontium festgestellt werden (s. a. Tab. 2).

50 Fig. 3 zeigt den Oxidabbau in der Aluminiumoxidschicht eines Schicht- bzw. Druckplattenträgers. Der Schichtträger wird elektrochemisch in Salzsäure aufgeraut und in Schwefelsäure anodisch oxidiert. Seine Gesamtdicke beträgt 0,3 mm, das Oxidgewicht liegt bei 3,21 g/m², die Dicke der Oxidschicht beträgt etwa 1 μm. Die Nachbehandlung erfolgt gemäß dem erfundungsgemäßen Verfahren in einer wässrigen Lösung mit einer 1%igen Konzentration des Natriumschichtsilikats, wobei VE-Wasser verwendet wurde. Die Lösung hatte einen pH-Wert von 11,4. Bei dem Nachbehandlungsschritt erfolgte ein Eintauchen des Druckplattenträgers bei einer Temperatur von 60°C in das Tauchbad. Die Tauchzeiten betrugen 10 bis 120 s. Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, wird das Aluminiumoxid nur geringfügig angegriffen. Die Oberflächen des Schichtträgers, die 10 s, 30 s, und 120 s lang in der 1%igen Natriumschichtsilikat-Lösung bei 60°C behandelt wurden, zeigen in REM-Aufnahmen, im Vergleich zum Ausgangsmaterial, kaum eine Veränderung, einzig und allein die Porosität der Oberfläche, d. h. die Verfeinerung der Porenstruktur nimmt geringfügig zu. Im Vergleich hierzu wurden auch die Oberflächen von Schichtträgern untersucht, bei denen zur Silikatisierung Natriummetasilikate $Na_2SiO_3 \times 5 H_2O$, unter sonst gleichen Eintauchbedingungen, verwendet wurden. Diese Untersuchungen wurden für die Tauchtemperaturen von 25°C und 60°C durchgeführt. Es wird ein sehr starker Oxidabbau festgestellt, der selbst bei niedriger Tauchtemperatur von 25°C noch deutlich höher als bei einer Silikatisierung mit Natriumschichtsilikat ist. Die 1%ige Natriummetasilikatlösung (10 g/l $Na_2SiO_3 \times 5 H_2O$, wobei das Kristallwasser nicht berücksichtigt ist) besitzt einen pH-Wert von 12,2.

Der Oxidabbau wird in einem Chrom/Phosphorsäurebad bei einer höheren Temperatur von ca. 70°C durch Differenzwägung gravimetrisch ermittelt; das Ausgangsoxidgewicht des Schichtträgers beträgt bei einer Tauch-

temperatur von 60°C 3,21 g/m².

Die Bestimmung des Flächengewichts von Aluminiumoxidschichten erfolgt durch chemisches Ablösen gemäß der DIN-Norm 30 944 (Ausgabe März 1969) in Verbindung mit einer internen Betriebsvorschrift der Anmelde-
rin aus dem Jahr 1973.

Anhand von Fig. 4 werden die Alkaliresistenzmessungen von Schichtträgern nach einer Behandlung mit Natriumschichtsilikat und Nachspülung mit Wasser mit unterschiedlicher Zusammensetzung erläutert. Bei den Versuchen wurden Aluminiumschichtträger in einer 1%igen Natriumschichtsilikat-Lösung (10 g/l Natriumschichtsilikat in VE-Wasser) bei verschiedenen Tauchtemperaturen im Bereich von 40 bis 80°C unterschiedlich lang getaut, wobei die Tauchzeiten 10, 30 und 120 s betragen. Nach Abquetschen der Lösung wurde im Nachspülsschritt die Probe entweder mit VE-Wasser oder Stadtwasser bei Raumtemperatur ca. 20 s lang behandelt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 4 dargestellt.

Außerdem wurden weitere Versuche, bei denen von einem nachbehandelten Träger (1%ig Natriumschichtsilikat-Lösung/VE-Wasser, Tauchbadtemperatur 60°C, Tauchzeit variiert) ausgegangen wurde, durchgeführt (s. Tab. 1).

5

10

15

Tabelle 1

$\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - Nachbehandl.	Nachspülen	Alkali- resistenz	ESCA:X/Al (x=Si, Na, Ca)	20
1 % Natrium- schichtsilikat- Lösung Tauchtemp. 60°C				25
Tauchzeit/s	(20s)	Max.nach s		30
			Si Na Ca	
20	VE-H ₂ O	80/82	0,33 0,18 -	
120	VE-H ₂ O	99/61	0,44 0,22 -	
20	Stadtwasser	206/127/ 188	0,34 0,04 0,06	35
120	Stadtwasser	447/244/ 209	0,47 0,06 0,07	
120	VE-H ₂ O	78	0,46 0,20 -	40
120	VE-H ₂ O	119	0,51 0,15 -	
120	VE-H ₂ O	118	0,43 0,22 -	
120	Ve-H ₂ O	86	0,43 0,21 -	
120	Stadtwasser 60 °C/20s	307	0,43 0,03 0,06	45
10	VE-H ₂ O	100	0,27 0,14 0,02	
30	VE-H ₂ O	95	0,36 0,18 0,01	
120	VE-H ₂ O	150	0,43 0,16 0,02	50

Das für die Nachspülung verwendete Stadtwasser hat folgende Zusammensetzung:

55

60

65

pH = 7,7, 16° D.H. (Deutsche Härte), 10,5° HCO₃ Karbonathärte;

5	Ca-Ionen	85 mg/l	Cl-Ionen	102 mg/l
	Mg-Ionen	15 mg/l	SO ₄ -Ionen	75 mg/l
	Na-Ionen	61 mg/l	NO ₃ -Ionen	6 mg/l
10	K-Ionen	5,8 mg/l	SiO ₂ -Ionen	5,9 mg/l
			DOC	0,8 mgC/l

mit DOC = gelöster, organisch gebundener Kohlenstoff

- 15 Neben NaCl sind hauptsächlich Ca⁺⁺ sowie SO₄⁻⁻, jedoch relativ wenig Mg im Stadtwasser nachweisbar. Wie Fig. 4 zeigt, liefert die Nachspülung mit VE-Wasser allenfalls eine leicht erhöhte Alkaliresistenz, die nur gering von der Tauchtemperatur abhängig ist. Die Nachbehandlung mit Stadtwasser ergibt eine Alkaliresistenz der anoxidierten Aluminiumoberfläche, die deutlich höher liegt als bei der Nachbehandlung mit VE-Wasser.
- 20 Diese Alkaliresistenz steigt mit zunehmender Tauchbadtemperatur der Natriumschichtsilikat-Lösung stark an. Im Rahmen dieser Versuche (siehe Tab. 1) wurde zum Vergleich auch ein Aluminiumschichtträger mit einer 1%igen Natriumschichtsilikat-Lösung bei 60°C während zwei Minuten gespült und anschließend mit VE-Wasser nachgespült. Der Mittelwert der gemessenen Alkaliresistenz aus sechs Doppelmessungen von derart behandelten Platten beträgt 106 ± 19 s bis zum Erreichen des Maximums. Dagegen wird die Alkaliresistenz einer 25 Standard-Silikatisierung, bei der mit Stadtwasser gespült wird, deutlich erhöht. Parallel zur Erhöhung der Alkaliresistenz bei Spülung mit Stadtwasser werden die Na-Ionen größtenteils gegen Ca-Ionen ausgetauscht.
- 30 Die nachgewiesene deutlich erhöhte Alkaliresistenz durch die Nachspülung mit Stadtwasser ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich bei Behandlung mit Natriumschichtsilikat 9-Na₂Si₂O₅ zunächst Alumosilikate (Na-Salze) ausbilden, die im Nachspülzuschritt mit Stadtwasser weitere alkaliresistente Bindungen, beispielsweise mit Ca, K, Mg sowie gegebenenfalls mit den Anionen, eingehen.

35 Es wurden auch Untersuchungen angestellt, durch gezielte Nachspülung der mit Natriumschichtsilikat behandelten Schichtträger mit verschiedenen Salzlösungen die Oberflächeneigenschaften zu verbessern, insbesondere die Alkaliresistenz zu steigern und zu stabilisieren. Alkaliresistenzmessungen wurden des Weiteren an standardmäßig vorbehandelten Schichtträgerplatten vorgenommen, die mit anionhaltigen Salzlösungen nachgespült wurden. Die Schichtträgerplatten wurden mit 1%iger Natriumschichtsilikat-Lösung silikatisiert, die Tauchtemperatur betrug 60°C und die Eintauchzeit 120 s, danach wurde mit VE-Wasser gespült und anschließend quetschnaß in den nachstehend angeführten Salzlösungen nachgespült, wobei die Eintauchzeit 20 s bei Raumtemperatur betrug. Zur Nachspülung wurden größtenteils 0,1 bis 0,4%ige Salzlösungen eingesetzt, nur in einem Fall eine 1%ige Salzlösung zu Vergleichszwecken.

40 Alkaliresistenzwerte wurden für folgende Nachspülösungen ermittelt:

	Nachspülösungen	Alkaliresistenz
45	0,4%ig NaHCO ₃ in VE-H ₂ O	210/204 s bis zum Maximum
	1,0%ig NaHCO ₃ in VE-H ₂ O	350 s bis zum Maximum
	0,4%ig Na ₂ CO ₃ in VE-H ₂ O	258 s bis zum Maximum
	0,4%ig Na ₂ SiO ₃ in VE-H ₂ O	413 s bis zum Maximum
	0,4%ig Na ₃ PO ₄ in VE-H ₂ O	278 s bis zum Maximum

50 Neben den Erdalkalikationen haben auch Anionen entscheidenden Einfluß auf die Größe der Alkaliresistenz, die beispielsweise durch HCO₃⁻, PO₄³⁻, SiO₃²⁻, CO₃²⁻-Anionen durch Nachspülung mit den entsprechenden Salzlösungen deutlich gesteigert werden kann. Die Aufstellung läßt auch erkennen, daß im Falle einer Nachspülung in NaHCO₃ mit steigender Konzentration auch die Alkaliresistenz sich erhöht.

55 In der nachfolgenden Tabelle 2 finden sich Alkaliresistenzwerte für weitere Nachspülösungen, zusammen mit den Verhältnissen X/Al von verschiedenen Erdalkalimetallen X in den Nachspülösungen zu Aluminium Al, gemessen nach der ESCA-Methode.

Für diese Messungen wurden die Proben standardmäßig vorbereitet, d. h. mit Hilfe von 1%iger Natriumschichtsilikat-Lösung in VE-Wasser silikatisiert, bei einer Tauchtemperatur von 60°C und einer Eintauchzeit von 120 s. Es wurde mit VE-Wasser sowie mit Lösungen, in denen jeweils 0,4%ig CaCl₂, MgCl₂, SrCl₂ und Dextrin gelöst waren, nachgespült. Weitere Lösungen waren CaSO₄, Na₂SO₄, MgSO₄, NaF, LC₁, NaHCO₃. Nach der Trocknung wurde der Alkaliresistenzwert und die X/Al-Verhältnisse durch ESCA-Messungen bestimmt, um so die Oberflächenbelegung durch Si, Na, Ca, Sr und dergl. zu ermitteln.

Tabelle 2

Natrium-schicht-silikat	Nachspülung	Alkali-resistenz in s bis zum Maximum	ESCA: X/Al X = Ca, Mg, Sr, F, P Si/Al Na/Al X/Al
Standard	VE-Wasser 0,4%igCaCl ₂ /VE ▪ MgCl ₂ /VE ▪ SrCl ₂ /VE Stadtwasser D.H. = 16° 0,4%igDextrin/VE	80-120 145 118 126 200-250 130	0,48 0,20 - 0,47 0,02 0,07/Ca 0,48 0,04 ?/Mg 0,49 0,02 0,07/Sr 0,47 0,06 0,07/Ca 0,49 0,16 -
Standard	0,4%igCaCl ₂ / Stadtwasser 0,4%igCaCl ₂ / 60°C Stadtwasser 0,1%igCaSO ₄ /VE	217 254 212/242	0,49 0,04 0,06/Ca 0,42 0,03 0,08/Ca 0,42 0,03 0,10/Ca 0,06/P
Standard	0,4%igNa ₂ SO ₄ /VE 0,2%igMgSO ₄ /VE	90/115 144	0,46 0,29 - 0,42 0,09 0,05/P
Standard	0,4%igNaF/VE 0,4%igNaF/* Stadtwasser 0,4%igNaF/60°C*	182**/255 362 246	0,47 0,33 0,13/F 0,46 0,29 0,21/F 0,39 0,41 0,35/F 0,08/Ca 0,09/Ca
Standard	0,22%igLC1/VE 0,4%igNaHCO ₃ / VE 0,4%igNaHCO ₃ / 60°C	110/135 210/204 168**	0,31 0,01 0,58/P 0,42 0,31 - 0,45 0,31 -

** 2. Max./Mittelwert

LC1 = Polyvinylphosphonsäure

* mit Stadtwasser gespült
vor der Nachspülung

Die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Silikatisierung sind in den Fig. 5 und 6 dargestellt:
Nach Fig. 5 ist das Si/Al-Verhältnis unabhängig von der Spülung und nimmt mit steigender Temperatur stark zu sowie mit zunehmender Eintauchzeit.

Aus Fig. 6 ist ersichtlich, daß die Ca/Al- sowie Na/Al-Verhältnisse bei Spülung mit Stadtwasser im gleichen Bereich von etwa $0,05 \pm 0,02$ liegen, während bei Nachspülung mit VE-Wasser das Na/Al-Verhältnis mit steigender Temperatur zunimmt, ähnlich wie das Si/Al-Verhältnis.

Das aufgebrachte Natriumschichtsilikat auf der Al/AOOH-Oberfläche behält weitgehend seine Ionenaustauschfunktion; die Erdalkali-Ionen ersetzen die Na-Ionen in der silikatisierten Al/AOOH-Oberfläche.

Die Ergebnisse der Nachspülversuche aus Tabelle 2 sowie der Darstellung in den Fig. 4 bis 6 lassen folgende Aussagen zu:

- Unter Standardbedingungen für die Silikatisierung der Oberflächen der Schichtträgerplatten wird durch die Erhöhung der Natriumschichtsilikatkonzentration, der Tauchtemperatur auf 80°C sowie eventueller Verlängerung der Eintauchzeit und Alterung der Al/AOOH-Trägeroberfläche eine stärkere Silikatbelegung erreicht.
- Das aufgebrachte Natriumschichtsilikat mit einem Si/Al-Verhältnis von 0,4 bis 0,5 und einem Na/Al-Verhältnis von ca. 0,2 erhöht nicht die Alkaliresistenz bei Nachspülung mit VE-Wasser.
- Das Natriumschichtsilikat behält auf der Schichtträgeroberfläche seine Ionenaustausch-Eigenschaften, d. h. es erfolgt ein Austausch der Na- gegen Ca-Ionen, wenn mit Stadtwasser nachgespült wird.
- Durch die Nachspülung mit Stadtwasser, in dem verschiedene Ionen, insbesondere Ca, Mg, vorhanden sind, wird die Alkaliresistenz deutlich erhöht, die Meßwerte liegen oberhalb von 200 s. Dieser Effekt wird verstärkt, wenn das Stadtwasser erhitzt wird, beispielsweise die Tauchtemperatur 60°C beträgt. Der Wert der Alkaliresistenz liegt dann bei etwa 300 s. Nach Fig. 4 beträgt der Alkaliresistenzwert mehr als 400 s bei 60°C Tauchbadtemperatur.

Die Nachspülung mit verschiedenen Salzlösungen in VE-Wasser steigert die Alkaliresistenz nicht wesentlich, nur mit Salzlösungen auf der Basis von beispielsweise NaHCO_3 , CaSO_4 , MgSO_4 lässt sich die Alkaliresistenz erhöhen.

- 5 — Die Nachspülung mit 0,4%iger NaF-Lösung in VE-Wasser bzw. in Stadtwasser bringt eine sehr hohe Alkaliresistenz. Es wird vermutet, daß das schwer lösliche CaF_2 im Schichtsilikat aufgrund einer vorangegangenen Stadtwasserspülung entsteht, das dann die Alkaliresistenz erheblich steigert.
- 10 — Die Vorteile von Natriumschichtsilikat gegenüber anderen Silikaten, wie beispielsweise Na_2SiO_3 , liegen in seiner geringeren Alkalität und dem stark reduzierten Oxidangriff, wie anhand von Fig. 3 schon beschrieben wurde.
- 15 — Die Silikatschicht bleibt auch nach erfolgter Gummierung erhalten. Bei den ESCA-Messungen wird die Gummierung durch das andeutungsweise Vorhandensein von Phosphor nachgewiesen, während das gleichbleibende Si/Al-Verhältnis anzeigt, daß die Gummierung die Silikatisierung nicht beeinträchtigt.
- 20 15 Zur Untersuchung der Farbschleierbildung wurden standardmäßig mit Natriumschichtsilikat beschichtete und mit Stadtwasser nachgespülte Schichtträger vom Typ P51 im Format 32 × 27 cm hergestellt und mit einer Positiv-Druckplattenrezeptur (P61-Lösung) und einer Negativ-Druckplattenrezeptur (N50-Lösung) handbeschichtet. Für Vergleichszwecke wurde außerdem ein unbehandelter Schichtträger P51, der auch nicht mit LC1-Lösung behandelt wurde, mit den gleichen Druckplattenrezepturen beschichtet und anschließend getrocknet.
- 25 20 Die Positiv-Schichtträger P51 wurden nach der Belichtung 60 s lang mit einem Entwickler EP26 entwickelt und anschließend abgebraust. Die Negativ-Schichtträger N50 wurden ohne Belichtung 60 s lang von Hand aus mit 30 ml DN-5 Entwickler behandelt und anschließend abgebraust.
- 25 25 Die wesentlichen Bestandteile des EP-26-Entwicklers sind Na-Silikat, -hydroxid, -tetraborat, Sr-Levolinat, Polyglykol und Wasser. Der DN-5-Entwickler enthält Benzylalkohol, Mono-, Di- und Triethanolamin, Stickstoff und hat einen pH-Wert von 10,9.
- 30 30 Nach visueller Beurteilung ist bei den Positiv-Schichtträgern die Blauschleierbildung stärker ausgeprägt als bei den Negativ-Schichtträger die Grünschleierbildung, wobei die Schleierbildungen auf den Schichtträgern am wenigsten erkennbar sind, bei denen die Silikatschichtung mit Stadtwasser nachgespült wurde.
- 35 35 Die in der nachstehenden Tabelle 3 angeführten Werte für die Helligkeit L und die Farbverschiebung a/b der Schichtträger werden gemäß der DIN-Norm 6171 (Fassung vom Januar 1979) gemessen. Die in Tabelle 3 eingetragenen Werte sind Mittelwerte aus drei Messungen.

Tabelle 3

35

	PSI-Träger/ Nachbehandlung	Platten- typ	Entwick- lungszeit/ Entwickler	L	a	b
40	ohne LC1/unbehandelt	unbe- schichtet	--	77,7	-0,26	0,65
45	• •	+ (P61)	60s/EP26	74,7	-0,82	-0,10
45	• •	-(N50)	60s/DN-5	74,7	-1,82	0,48
50	SKS-6 Standard/Stadtwasser	unbesch.	--	77,0	0,08	0,64
50	• •	+ (P61)	60s/EP26	74,1	-0,64	-1,39
50	• •	-(N50)	60s/DN-5	75,7	-0,96	-0,06
55	SKS-6 Standard/VE-Wasser	unbesch.	--	77,4	0,04	0,55
55	• •	+ (P61)	60s/EP26	71,6	-1,57	-4,3
60	• •	-(N50)	60s/DN-5	73,9	-1,92	-1,62

60 SKS-6 = Natriumschichtsilikat $\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

65

SKS-6 = Natriumschichtsilikat $\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Patentansprüche

1. Verfahren zur Nachbehandlung von platten-, folien- oder bandförmigem Material auf der Basis von chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhem und anodisch oxidiertem Aluminium oder einer seiner Legierungen, deren Aluminiumoxidschichten mit einem Alkalimetallsilikat in wäßriger Lösung behandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung der Aluminiumoxidschicht a) in einer wäßrigen Lösung eines reinen und kristallinen Alkalimetallsilikats erfolgt und b) anschließend mit ionenhaltigem Wasser nachgespült wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ionenhaltige Wasser Alkali- oder Erdalkalimetallionen enthält. 10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkali- oder Erdalkalimetallionen aus der Gruppe Ca, Mg, Na, K, Sr ausgewählt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Nachbehandlungsstufe a) mit einer wäßrigen Lösung der 9-Modifikation von Natriumschichtsilikat $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nachbehandelt wird. 15
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Molverhältnis des kristallinen Natriumschichtsilikats im Bereich von 1,9 bis 3,5 zu 1 liegt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung in der Nachbehandlungsstufe a) 0,1 bis 10 Gew.% an 9- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ enthält. 20
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlungsstufe a) elektrochemisch und/oder durch eine Tauchbehandlung von 10 bis 120 Sekunden und bei einer Temperatur von 25°C bis 80°C durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Nachbehandlungsstufe b) mit ionenhaltigem Wasser eine Tauchbehandlung in einer 0,1 – 10 Gew.% Salzlösung folgt. 25
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Nachbehandlung mit einer Stromdichte von 0,1 bis 10 A/dm² und/oder einer Spannung von 3 bis 100 V durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzlösung NaF , NaHCO_3 , CaSO_4 und/oder MgSO_4 enthält. 30
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Spülung mit der Salzlösung ein Abspritzen mit ionenhaltigem Wasser vorausgeht.
12. Träger aus platten-, folien- oder bandförmigem Material auf der Basis von chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhem und anodisch oxidiertem Aluminium oder einer seiner Legierungen, deren Aluminiumoxidschicht mit einer Alkalimetallsilikatschicht beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetallsilikatschicht aus reinem, kristallinem Natriumschichtsilikat besteht. 35
13. Träger nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumschichtsilikat einen schichtförmigen, polymeren Aufbau aufweist.
14. Träger nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumsilikat die Zusammensetzung 9- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ besitzt und daß das $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -Molverhältnis des kristallinen Natriumschichtsilikats im Bereich von 1,9 bis 3,5 zu 1 liegt. 40
15. Träger nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß an der Al/AIOOH-Oberfläche das Si/Al-Verhältnis 0,1 bis 0,8 und das Ca/Al-Verhältnis 0,01 bis 0,15 beträgt.
16. Verwendung des nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 nachbehandelten Materials als Träger für Offsetdruckplatten. 45

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1

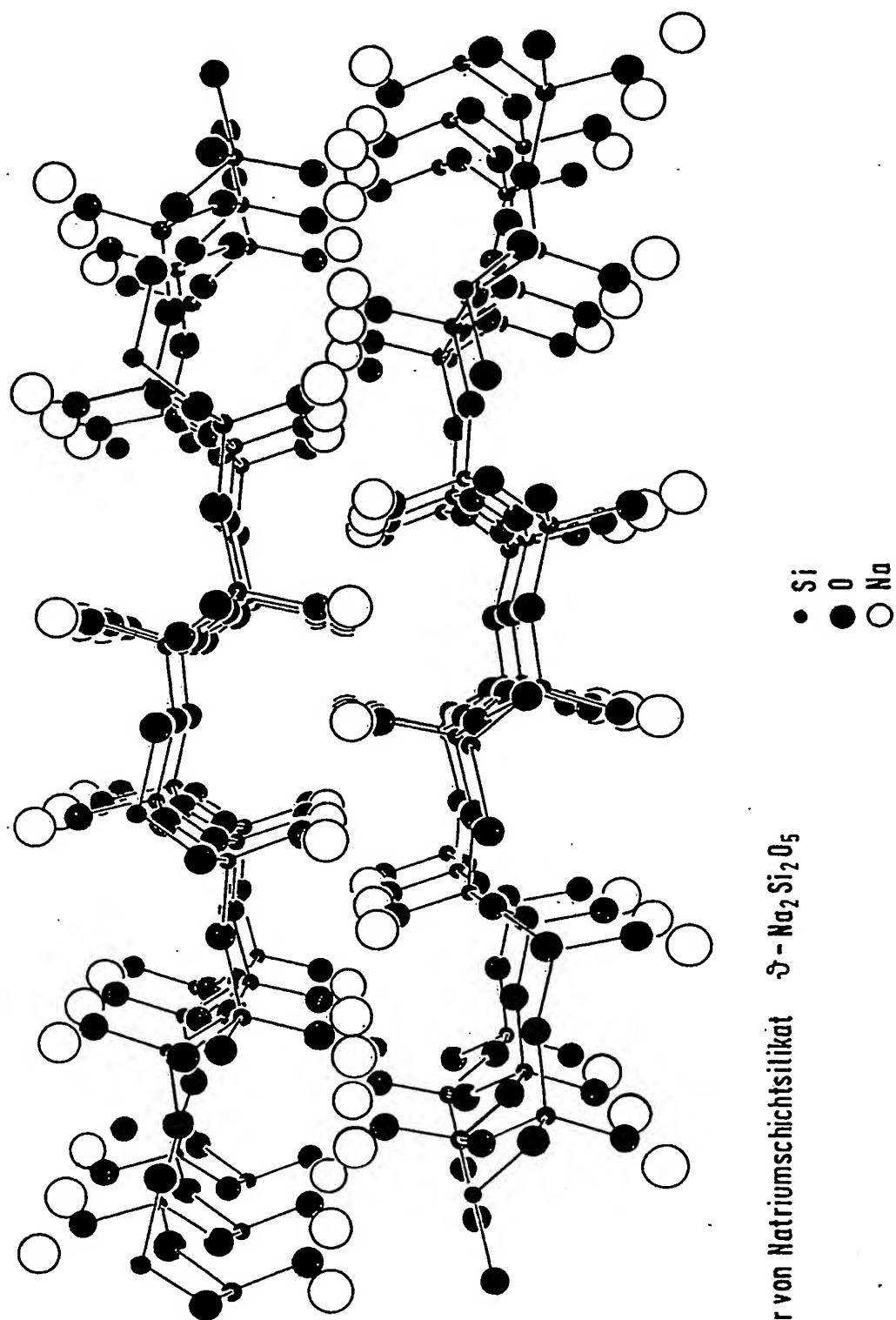
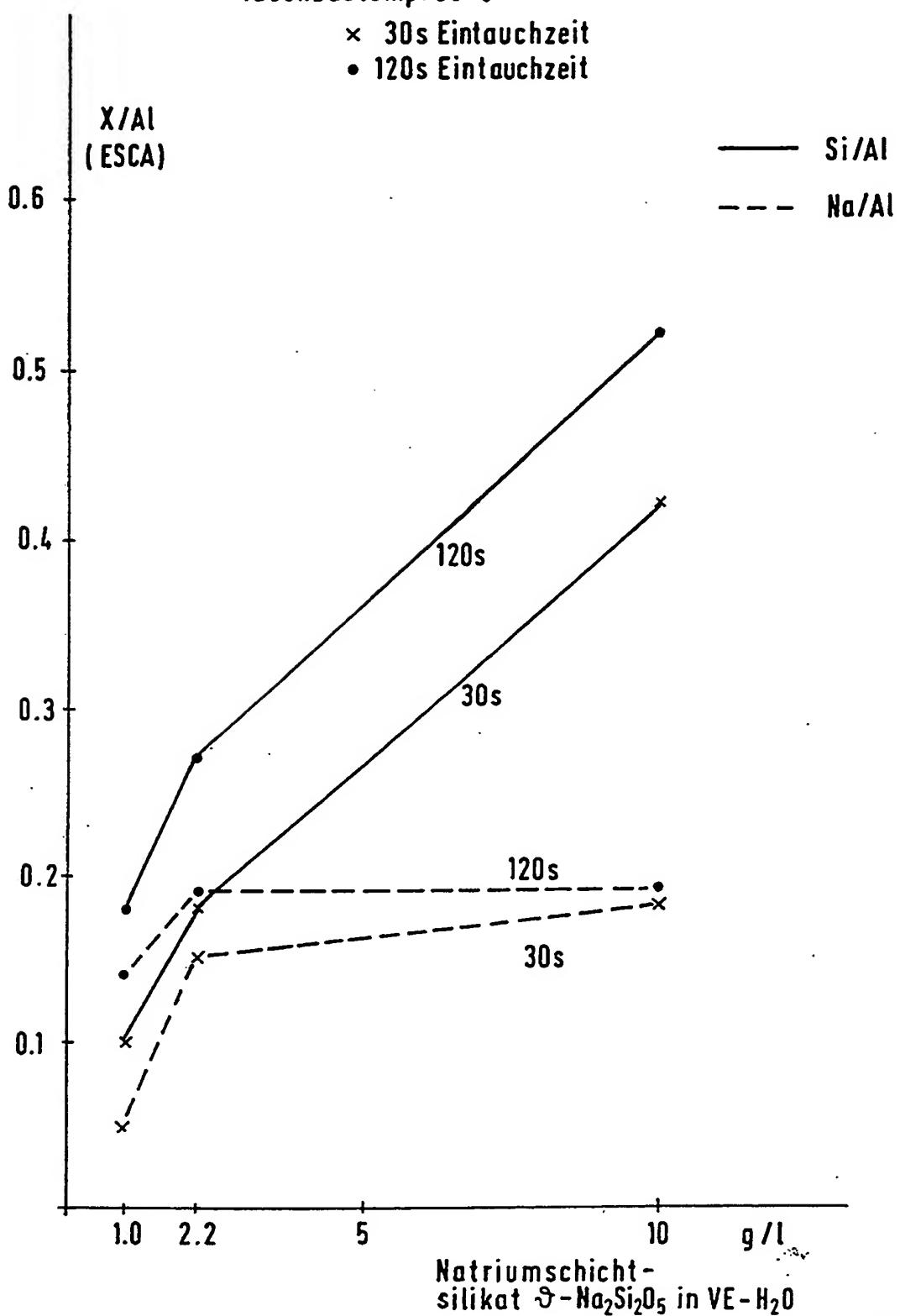


FIG. 2

Si/Al u. Na/Al Belegung vs. $\vartheta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ Konzentr.
Tauchbadtemp. 60°C

× 30s Eintauchzeit
• 120s Eintauchzeit



Natriumschicht-
silikat $\vartheta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in VE- H_2O

FIG.3

Oxidabbau beim Al-Schichtträger

Nachbehandlung:

- × 1% ig $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bei 60°C
- 1% ig $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ bei 60°C
- 1% ig $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C

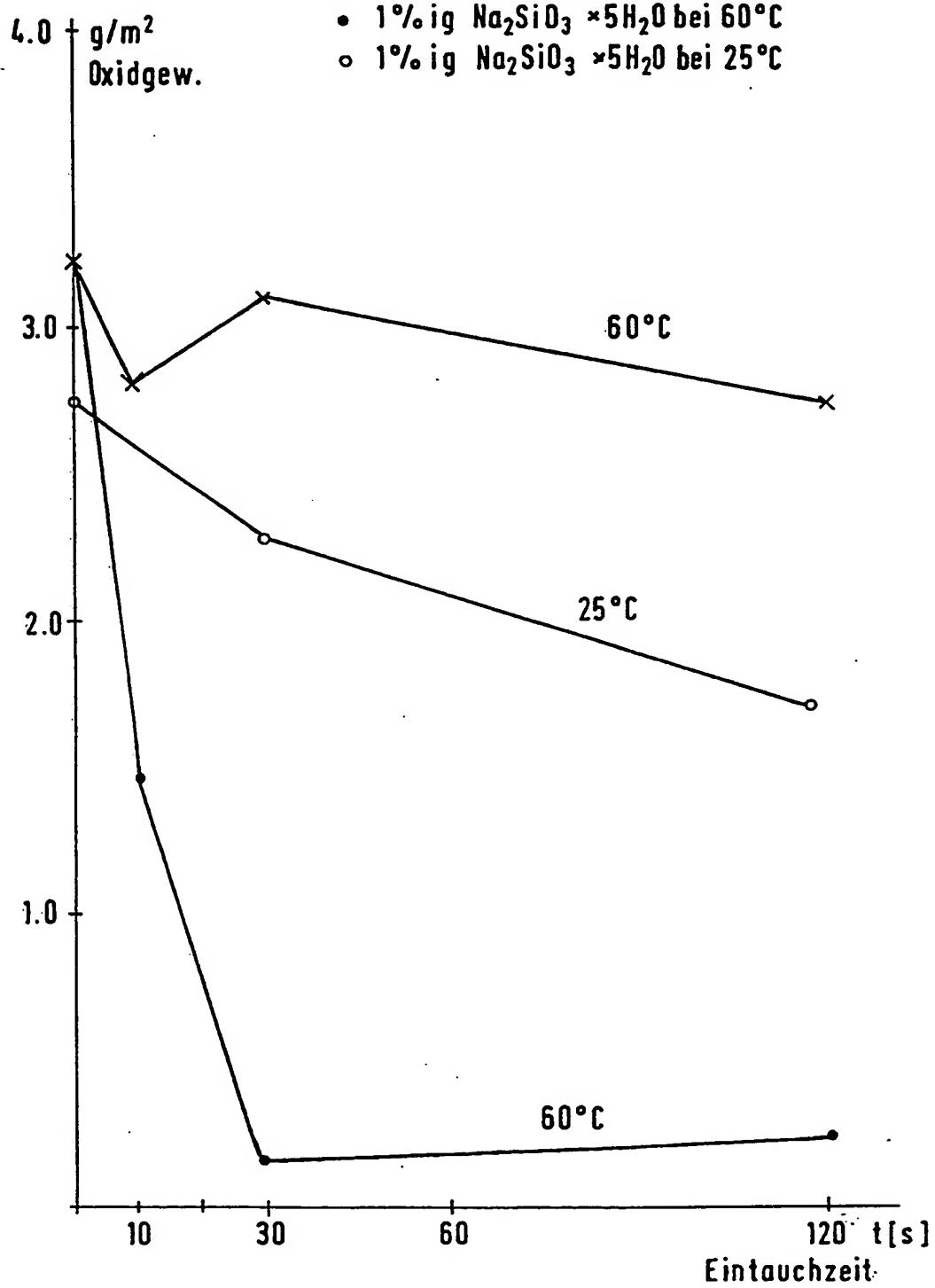


FIG. 6

Na/Al- sowie Ca/Al- Verh. nach ϑ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ Behandlung und
Nachspülung

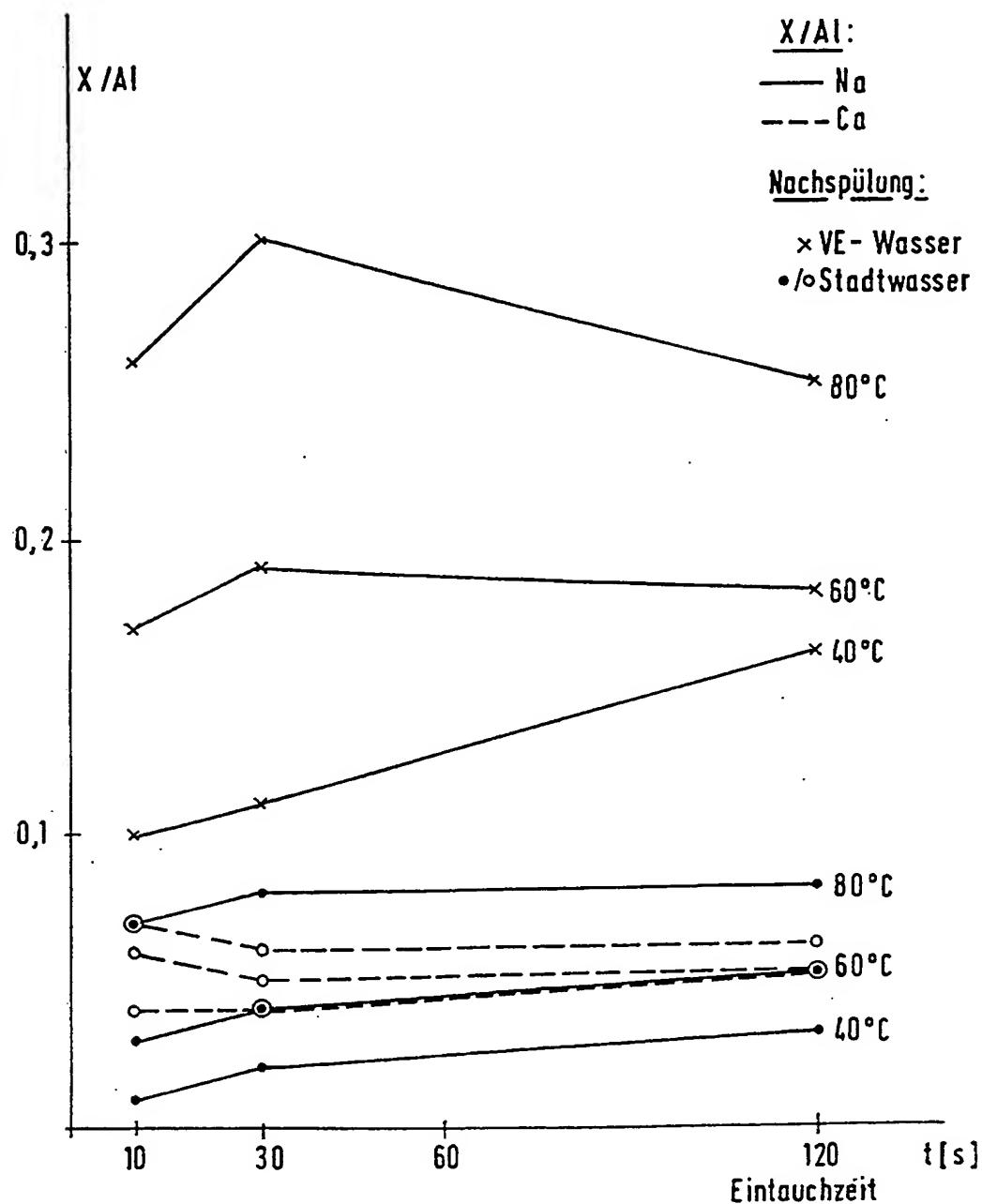


FIG. 5

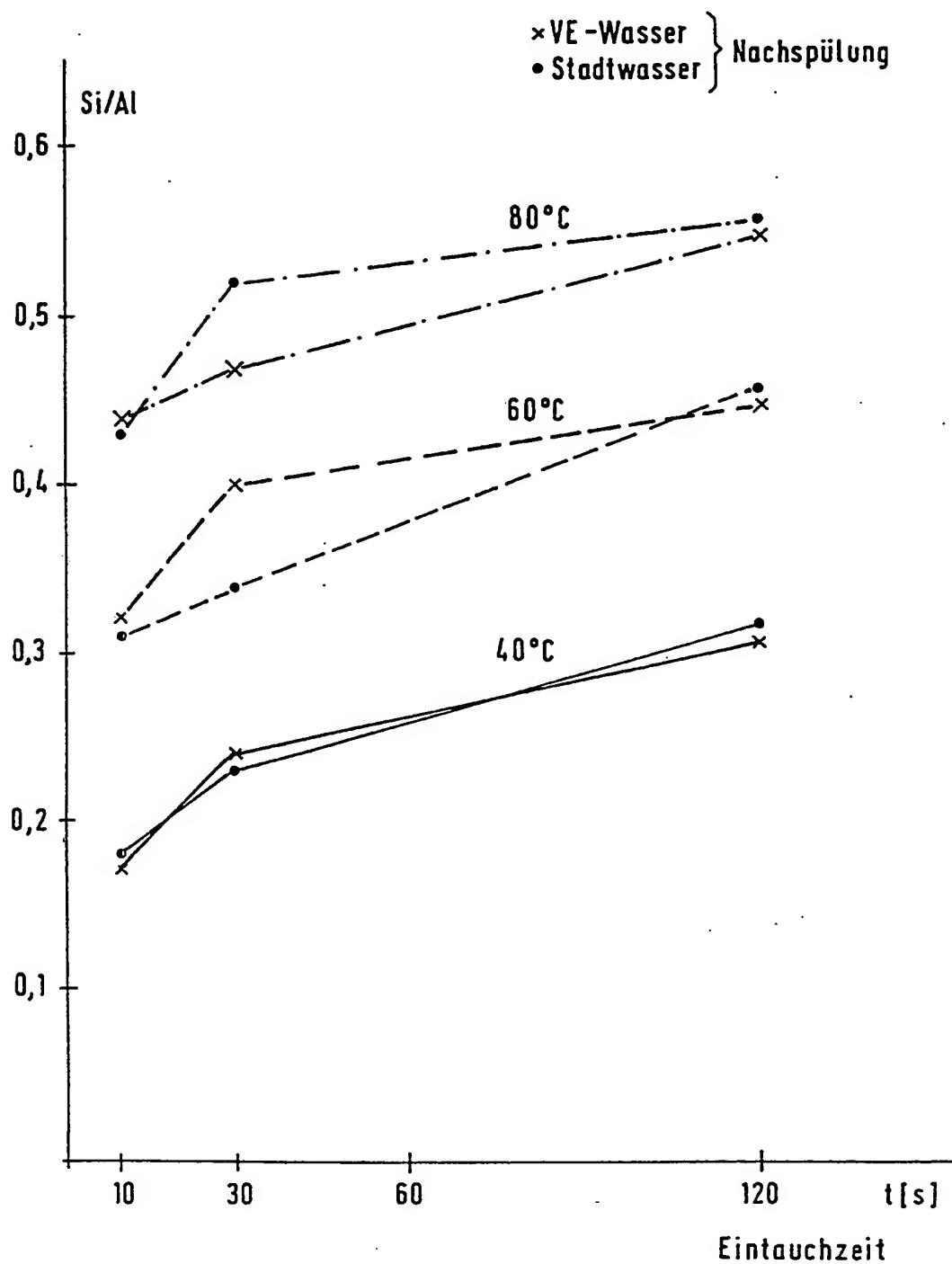
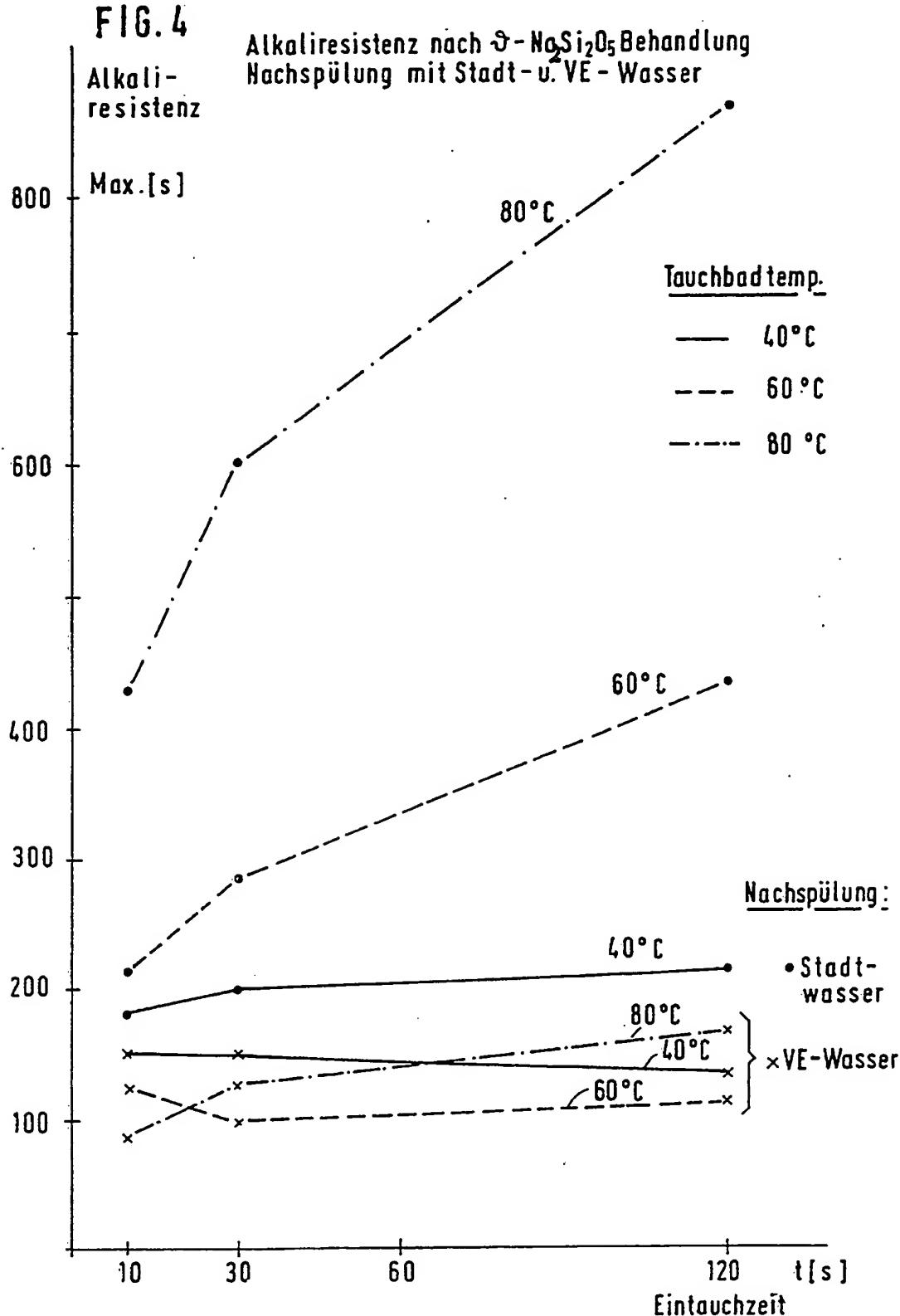
Si/Al-Verh. nach ϑ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ Behandlung/Spülung

FIG. 4



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.